

赤外分光法を用いた固体酸化物型燃料電池材料の劣化挙動の考察  
**Study of the degradation behavior with solid oxide fuel cell materials by  
infrared spectroscopy**

伊藤 孝憲<sup>a</sup>, 王 臻偉<sup>b</sup>, 森 昌史<sup>b</sup>

Takanori Itoh<sup>a</sup>, Zhenwei Wang<sup>b</sup>, Masashi Mori<sup>b</sup>

<sup>a</sup> AGC セイミケミカル (株) FC 事業推進部

<sup>b</sup> (財) 電力中央研究所 材料科学研究所

<sup>a</sup> FC Div., AGC SEIMICHEMICAL CO., LTD.

<sup>b</sup> Materials Science Research Lab., CRIEPI

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の中低温型空気極材料として期待されている  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) の焼結体を、遠赤外から近赤外領域までの反射率測定を行い、局所的な導電率の議論を行った。焼結体を切断後、断面を研磨し表面から  $10\mu\text{m}\phi$  の領域を  $20\mu\text{m}$  毎に測定したところ、表面付近では遠赤外領域で反射率が低く、中心部分に向かうことで遠赤外領域に Drude 的な反射率の上昇が確認された。よって、焼結体表面付近では Drude モデルに従う伝導電子が存在せず、高い抵抗を示すことが示唆された。

キーワード： 燃料電池、ペロブスカイト、赤外分光、電子状態、反射率

#### 背景と研究目的：

現在、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の重要な課題として作動温度の低温化、耐久性の向上、コストがあげられる。特にこれらの課題解決を考えた場合、空気極材料がボトルネックになることは確実である。空気極材料に関しては導電率測定やセルを作成しての評価が主である。最近、放射光や中性子を用いた詳細な構造解析を議論されるようになってきた。しかし、空気極材料に関して、他の分野で行われているような物性測定が明らかに不足している。また、平均的な情報は多くの研究者が行っているが、局所的な物性を議論している研究は数少ない。そこで本研究では、中低温作動型 SOFC 材料として有望視されている  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) を高純度の従来原料とコストを意識した低純度原料で合成し、焼結体を作成した。この焼結体を作動温度付近  $700^\circ\text{C}$  で空気中、1500 時間アニールを行い、表面付近から中心部分に向かって局所的な赤外反射率測定を行った。それらの結果をもとに低温化、耐久性、コストに関して議論する。

#### 実験：

低コスト、低純度原料を入手し、元素含量をキレート滴定、ICP によって検討した。また蛍光 X 線分析 (XRF) によって不純物の半定量分析を行った。これらの原料を用いて LSCF (低純度 LSCF) をクエン酸塩法によって合成、焼成を行った。同様に比較を行うために高純度原料による LSCF (従来 LSCF) も合成した。これらの材料について組成は ICP、不純物は XRF、結晶構造は XRD

によって確認した。一軸成型によって圧粉体を作り、焼結させた。焼結体を 700℃、空气中、1500 時間アニールした。アニール前後の焼結体を切断し、断面を研磨し、以下の条件で遠赤外から金赤外領域での赤外反射スペクトルを測定した。測定部分は各点 10 $\mu\text{m}\phi$  であり、20 $\mu\text{m}$  毎に測定を行った。測定は SPring-8、BL43IR にて行った。

#### 結果および考察：

測定は検出器の関係で 3 つのエネルギー領域に分けて測定を行い、データを繋ぎ合わせた。図 1 に従来(高純度)、低純度 LSCF の焼結体表面付近、中心部分(表面から 100  $\mu\text{m}$  の深さ部分)の反射率を示す。低純度、高純度ともに反射率スペクトルで大きな変化はなかった。どちらの試料も表面付近では遠赤、中赤外領域で反射率が低く、Drude モデルに従う自由電子が存在しないことが示唆される。中心部分では、中赤外領域で反射率スペクトルに差異があり、電子構造の違いによるものと考えられる。図 2 に従来、低純度 LSCF の深さ方向における反射率スペクトルを示す。どちらの遠赤外、中赤外スペクトルも表面では反射率が低く、中心部分に向かって高い反射率になっていることがわかる。近赤外スペクトルは深さ方向に依存しない。従来 LSCF は中心に向かった場合、0.3eV 付近の反射率が大きくなるが、低純度 LSCF は中赤外領域全体の反射率が上昇する。従来、低純度 LSCF では中赤外領域で深さ方向での電子状態変化に差異があると考えられる。また、遠赤外領域では従来 LSCF は深さ方向において反射率の差は小さいが、低純度 LSCF では大きな差が発生している。これより、低純度 LSCF では表面付近は中心部分に比べ、抵抗が高く、導電に関与していないことが示唆される。図 3、4 にアニール前後での反射率スペクトルを示す。従来 LSCF では遠赤外領域で反射率が上昇し、導電率のデータと一致する。低純度 LSCF では、0.06eV 付近のピークが消えているが、現在原因を調査中である。深さ方向では遠赤外領域で従来 LSCF の反射率が大きく上昇することが確認された。原因としては 700℃長時間アニールによって、中心部分まで酸素が行きわたり、表面と中心部分での反射率に差がでてきたと考えられる。

#### 今後の課題：

反射率スペクトルをクラマース・クロニッヒ変換することで光学伝導度を求め、詳細な導電機構について議論する。

#### 謝辞：

今回はじめて BL43IR を利用させて頂き、高輝度光科学研究センター、利用研究促進部門、森脇様、池本様に多大なご指導、ご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。また、本研究は NEDO が行っているプロジェクト「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」の一環として実施されたものです。関係各位のご指導、ご協力に深く感謝いたします。

#### 参考文献：

- [1] T. Itoh *et al.*, *Solid State Communications* 149 (2009) 41.
- [2] T. Itoh *et al.*, *J. Alloy and Compounds* 491 (2010) 527.

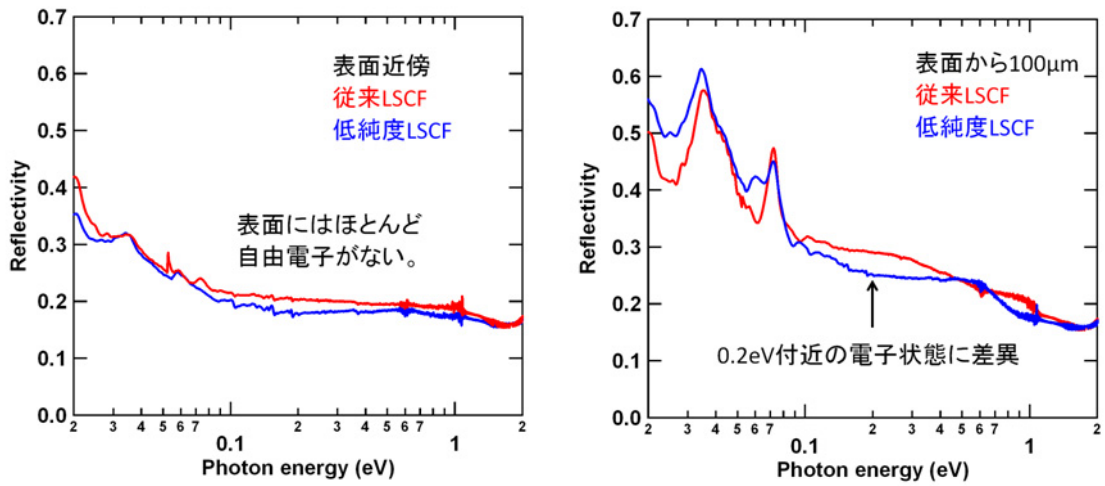


図1. 従来、低純度 LSCF における表面付近、中心部分の反射率スペクトル (アニール前の焼結体)

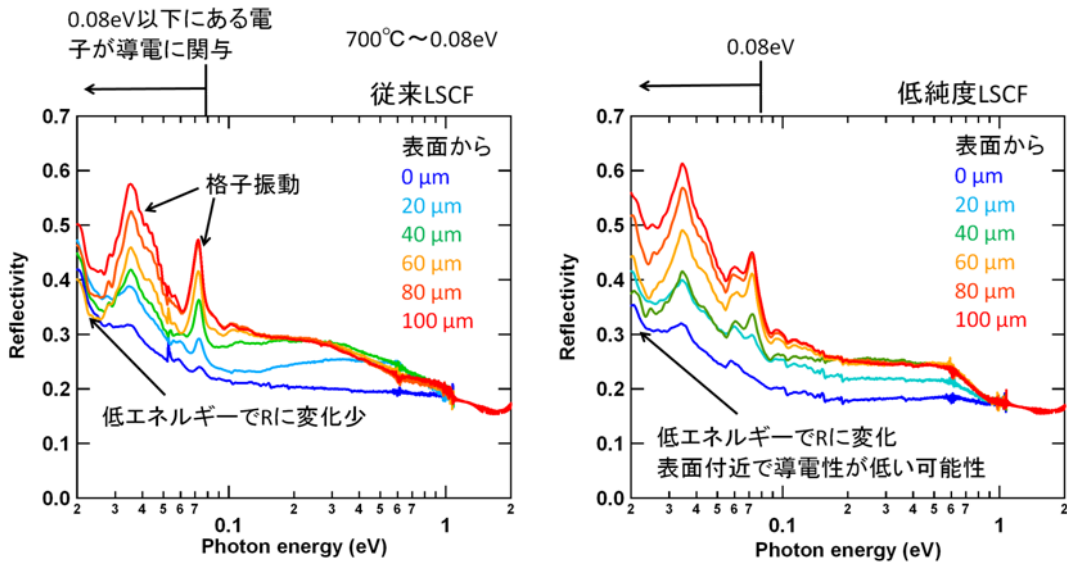


図2. 従来、低純度 LSCF における深さ方向の反射率スペクトル変化 (アニール前の焼結体)

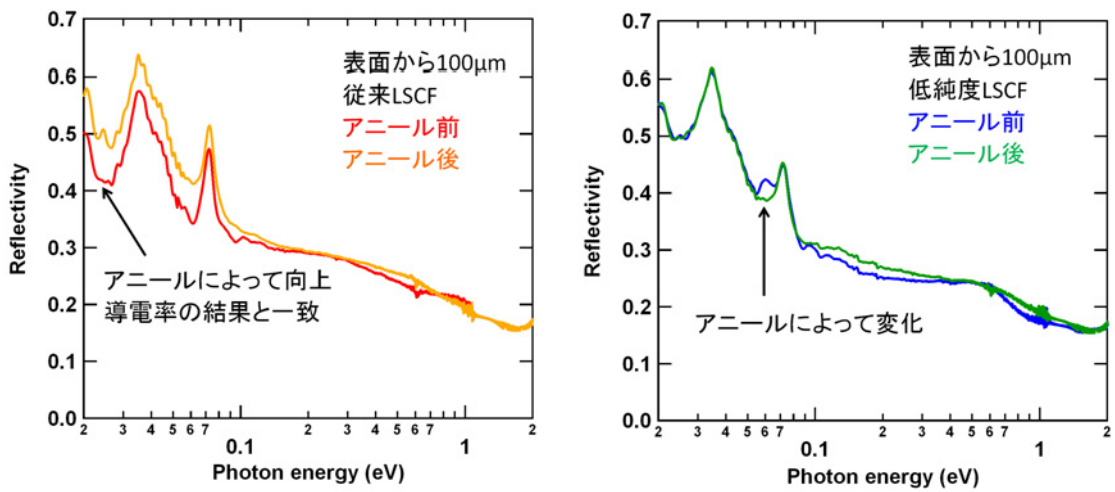


図 3. 従来、低純度 LSCF におけるアニール前後の中心部分の反射スペクトル

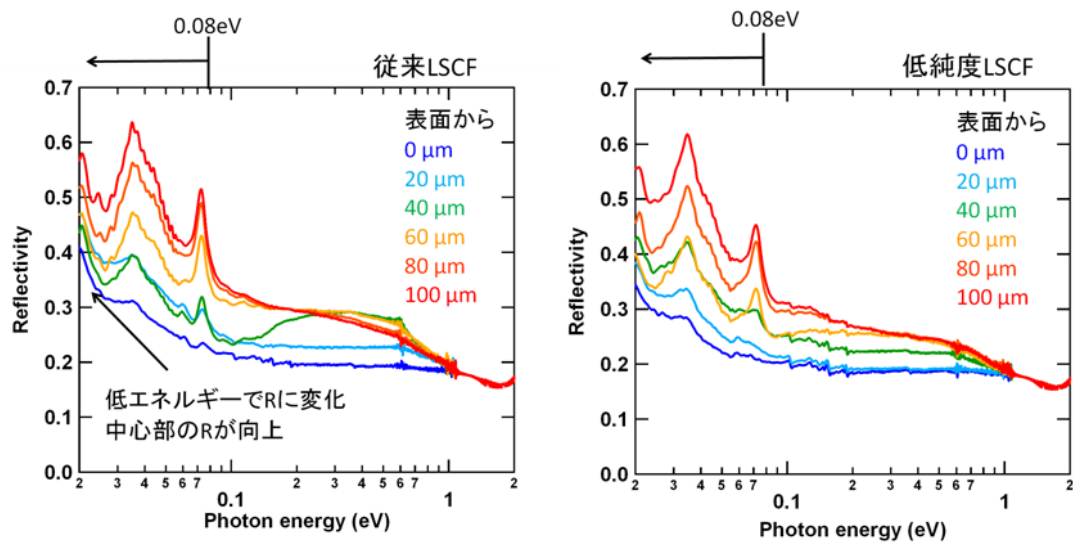


図 4. 従来、低純度 LSCF における深さ方向の反射率スペクトル変化  
(700°C、空气中、1500 時間アニール後の焼結体)